

AP20 Rec'd PCT/PTO 14 JUL 2006

Verfahren zur Hydrierung von Doppelbindungen-enthaltenden, ungesättigten Polymeren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Doppelbindungen-enthaltenden, ungesättigten Polymeren, wobei das in Latex-Form vorliegende ungesättigte Polymere in Gegenwart eines metallhaltigen Kolloids hydriert wird.

- 5 Die Hydrierung von ungesättigten Polymeren, beispielsweise von ungesättigten Elastomeren wie Acrylnitril/Butadien-Copolymere (NBR), zu entsprechenden voll- oder teilhydrierten Polymeren ist bekannt.

Beispielsweise werden Copolymere aus Butadien und Acrylnitril in großtechnischen Verfahren zu entsprechenden hydrierten Produkten hydriert, wobei die erhaltenen teil- oder vollständig hydrierten Copolymere auf Basis von Butadien und Acrylnitril eine verbesserte Alterungsbeständigkeit, Ozonbeständigkeit sowie ein niedriges Quellvermögen aufweisen.

Eine Variante zur kommerziellen Hydrierung von ungesättigten Polymeren, wie NBR, besteht darin, dass man den z.B. durch Emulsionspolymerisation anfallenden NBR-Latex koaguliert und vom Serum abtrennt. Anschließend wird der NBR-Kautschuk in mehreren Verfahrensschritten getrocknet, in einem organischen Lösungsmittel gelöst und mit Hilfe von homogenen oder heterogenen Hydrierkatalysatoren (teil)hydriert. Dabei kommen z.B. Wilkinsonkatalysatoren auf Basis von Ruthenium oder Rhodium in Betracht, mit denen eine homogene Katalyse durchgeführt wird, oder heterogene Katalysatoren, z.B. auf Basis von Palladium/Kohle.

Diese Verfahrensweise hat jedoch den Nachteil, dass der erhaltene ungesättigte Kautschuk in einem separaten Verfahrensschritt in einem organischen Lösungsmittel wieder gelöst werden muss, damit anschließend die Hydrierung durchgeführt werden kann.

Eine andere Variante zur Hydrierung von ungesättigten Polymeren, z.B. Elastomeren, besteht darin, dass man das ungesättigte Polymere in Latex-Form direkt hydriert, ohne dass man den zugrundeliegenden Kautschuk zunächst isoliert und erneut für die Hydrierung in einem organischen Lösungsmittel löst.

Diese Verfahrensweise ist beispielsweise beschrieben in WO 00/09576 und WO 01/55223. Nachteilig bei dieser Verfahrensweise ist jedoch, dass die Hydrierung in Gegenwart von Hydrazin oder Hydrazin-liefernden Verbindungen und in Gegenwart eines Oxidationsmittels, wie Wasserstoffperoxid, sowie in Anwesenheit bestimmter Additive durchgeführt wird. Da das Arbeiten mit Hydrazin in Gegenwart eines Oxidationsmittels bestimmte sicherheitstechnische Vorkehrungen erfordert, ist die beschriebene Hydrierreaktion mit einem höheren apparativen Aufwand verbunden, was zu Lasten der Wirtschaftlichkeit geht. Darüber hinaus benötigt die Hydrierung Hydra-

zine und ein Oxidationsmittel. Bei dieser Reaktion kommt es zur Gelbildung. Zur Vermeidung bzw. Reduzierung der Gelbildung sind jedoch zusätzliche Verfahrensmaßnahmen erforderlich, was ebenfalls zu Lasten der Wirtschaftlichkeit geht.

Weiterhin ist bekannt, ungesättigte Polymere in Latex-Form in Gegenwart eines wasserlöslichen Wilkinsonkatalysators zu hydrieren. Auch dieses Verfahren hat den Nachteil, dass eine gewisse Vergelung des erhaltenen hydrierten Polymers eintritt, was zu einer Qualitätseinbuße des hydrierten Produktes führt (vgl. z.B. *Synthetic Rubber Industry*, 2002, 25 (5), 311; *Rubber Chemistry and Technology*, 1995, 68(2), 281 und US 6084033).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein wirtschaftliches Verfahren zur Hydrierung von ungesättigten Polymeren zur Verfügung zu stellen, das in technisch einfacher Weise durchgeführt werden kann, verbunden mit einer guten Produktqualität des hydrierten bzw. teilhydrierten Polymeren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Hydrierung von Doppelbindungen-enthaltenden, ungesättigten Polymeren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man zunächst in Gegenwart eines in Latex-Form vorliegenden ungesättigten Polymeren ein metallhaltiges Kolloid unter reduzierenden Bedingungen herstellt, anschließend das erhaltene kolloidhaltige Latex-Gemisch hydriert, danach das metallhaltige Kolloid vom Latex abtrennt und den erhaltenen Latex des Polymeren isoliert.

Als Doppelbindungen-enthaltende, ungesättigte Polymere, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hydriert werden können, kommen beispielsweise solche in Betracht, die aufgebaut sind aus konjugierten Dienen (Homopolymerisate) oder aufgebaut sind aus 1 bis 5 Gew.-% an konjugierten Dienen und 95 bis 99 Gew.-% an ungesättigten, Vinylgruppen-enthaltenden Monomeren (Copolymerisate). Als Beispiele für konjugierte Diene werden genannt: 1,3-Butadien, 2,3-Dimethylbutadien, Isopren und 1,3-Pentadien. Spezifische Beispiele für ungesättigte Vinylgruppen-enthaltende Monomere sind z.B. Nitrilverbindungen, wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinylgruppen-enthaltende aromatische Verbindungen, wie Styrol, o-, m-, p-Alkylstyrole, wie Methylstyrole, sowie Divinylbenzol. Darüber hinaus sind zu nennen aromatische Dialkenylverbindungen, wie Diisopropenylbenzol, ungesättigte Carbonsäure und Carbonsäureester, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Methylmethacrylat, Vinylpyridin und Vinylester, wie Vinylacetat.

Als bevorzugt zu nennende, ungesättigte Polymere sind Polybutadien, Polyisopren, Styrol-Butadiencopolymere (SBR), Acrylnitril-Butadiencopolymere (NBR), Naturkautschuk, Butadien-

Isoprenkautschuk und Terpolymere aus Butadien, Acrylnitril und Butylacrylat oder Acrylsäure. Ganz besonders bevorzugt sind Acrylnitril-Butadiencopolymere (NBR).

Wie erwähnt, werden die ungesättigten Polymere in Latex-Form hydriert. Die Herstellung entsprechender Latexe der oben erwähnten ungesättigten Polymere ist dem Fachmann allgemein bekannt.

- 5 Die Latex-Form des entsprechenden ungesättigten Polymeren stellt eine wässrige Emulsion des Polymers dar, die die bekannten Latex-Additive enthalten kann, wie Emulgatoren und Stabilisatoren, in den bekannten und üblichen Mengen. Die Herstellung eines entsprechenden Polymer-latex, z.B. eines NBR-Latex, ist beispielsweise in allgemeiner Form beschrieben in *Rubber Chem. Technol.* 1963, 36, 1 von W. Hoffmann und dort zitierter Literaturstellen.

- 10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Konzentration des zu hydrierenden Polymer-Latex etwa 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Emulsion.

Wie vorstehend beschrieben, ist es für das erfindungsgemäße Verfahren von Bedeutung, dass man in Gegenwart eines in Latex-Form vorliegenden ungesättigten Polymeren ein metallhaltiges Kolloid herstellt und anschließend das erhaltene kolloidhaltige Latex-Gemisch hydriert.

- 15 Man geht dabei so vor, dass man in Gegenwart des Polymer-Latex ein Metallsalz oder einen Metallkomplex reduktiv in ein metallhaltiges Kolloid überführt, gegebenenfalls unter Mitverwendung von oberflächenwirksamen Substanzen, wie Tensiden, oder auch unter Verwendung von kolloidstabilisierten Substanzen, wie Polyvinylpyrrolidon.

- Als einzusetzende Tenside sind beispielsweise zu erwähnen Amphiphile Betaine (A), wie 3-N,N(Dimethyldodecylamino)-propansulfonat, kationische Tenside (B), Fettalkohol-Polyglykol-ether (C), Polyoxyethylen-Kohlenhydrat-Fettalkylester (D), anionische Tenside (E), wie Aryl-alkylsulfonsäuren bzw. Alkylsulfonsäuren und deren Natriumsalze, sowie langkettige Alkylsulfate, wie Natriumdodecylsulfat und Alkalisalze gesättigter und ungesättigter Fettsäuren aber auch amphiphile Zuckertenside (F).

- 25 Die kolloidstabilisierenden Substanzen bzw. die Tenside können in Mengen von ca. 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Festkautschuk eingesetzt werden, wobei auch Tensidgemische zum Einsatz kommen können.

Ein vorteilhafte Variante besteht darin, dass man zunächst das Metallsalz bzw. den Metallkomplex in Wasser löst und unter Verwendung von entsprechenden oberflächenwirksamen Substanzen bzw.

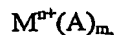
- 30 kolloidstabilisierenden Substanzen die wässrige Lösung in den vorhandenen Latex des ungesättigten Polymeren einträgt und anschließend Reduktionsmittel zugibt. Der Eintrag der wässrigen

Lösung des Metallsalzes bzw. Metallkomplexes in den Latex erfolgt üblicherweise bei Temperaturen von etwa 20 bis 70°C, vorzugsweise bei 20 bis 30°C.

Damit eine Koagulation des Latex bei der Herstellung des metallhaltigen Kolloids vermieden wird, ist es wichtig, dass in einem bestimmten pH-Bereich gearbeitet wird. Vorteilhaft ist ein pH-Bereich von ca. 3 bis 6, bevorzugt von 4,5 bis 5.

Als Metallsalze oder Metallkomplexe können solche eingesetzt werden, die auf Metalle der Gruppe VIIIB des Periodensystems der Elemente beruhen sowie auch auf Metalle wie Ruthenium oder Rhodium. Die Metallsalze oder die Metallkomplexe können auch im Gemisch untereinander eingesetzt werden.

10 Die eingesetzten Metallsalze können durch folgende allgemeine Formel wiedergegeben werden:



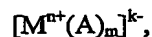
worin

M Metalle der Nebengruppe Gruppe VIIIB (nach Mendelejew) sind, insbesondere die Metalle der Gruppe 10 (IUPAC) sowie Rhodium und Ruthenium. Besonders bevorzugt sind Ni, Pd, Rh und Ru, ganz besonders bevorzugt ist Ni,

A ein organisches oder anorganisches Anion bedeutet, insbesondere aus der Gruppe R-COO<sup>-</sup> mit R = Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Halogene, wie F, Cl, Br, J, komplexe Anionen, wie NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> und

m, n als Variablen so gewählt sind, dass unter Berücksichtigung der ionischen Ladungen eine neutrale Verbindung entsteht.

Die metallhaltigen Alkalisalze oder Säuren enthalten komplexe Anionen entsprechend der Formel



worin

M Metalle der Nebengruppe Gruppe VIIIB sind, insbesondere die Metalle der Gruppe 10 sowie Rhodium und Ruthenium. Ganz besonders bevorzugt sind Ni, Pd, Pt, Rh und Ru, insbesondere Ni,

A ein organisches oder anorganisches Anion bedeutet, insbesondere aus der Gruppe  $R-COO^-$  mit  $R =$  Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Halogene, wie F, Cl, Br, J, komplexe Anionen, wie  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $CN^-$  und

5 m, n, k als Variablen so gewählt sind, dass unter Berücksichtigung der ionischen Ladungen metallhaltige komplexe Anionen entstehen.

Optional können noch weitere neutrale Donoren, wie Hydratwasser, in den metallhaltigen Salzen vorhanden sein.

Besonders bevorzugt sind folgende Metallsalze bzw. Metallkomplexe zu nennen:

10 Kobaltchlorid, Kobaltnitrat, Kobaltbromid, Kobaltperchlorat, Kobaltcarboxylate, Kobaltformiat, Kobaltdioctanoat, Kobaltsulfat, Kobaltalkylsulfonate, Kobalthexaamindichlorid, Nickelchlorid, Nickelnitrat, Nickelbromid, Nickelperchlorat, Nickelcarboxylate, Nickelformiat, Nickeldioctanoat, Nickelsulfat, Nickelalkylsulfonate, Nickelhexaamindichlorid, Rhodiumtribromid, Rhodiumtrichlorid, Rhodiumchloropentaaminchlorid, Rutheniumtribromid, Rutheniumtrichlorid, Ruthenium(II)hexaaminchlorid, Ruthenium(III)hexaaminchlorid, Ruthenium(III)chloro-pentaaminchlorid, Palladiumdichlorid, Hexachlorpalladiumsäure, Hexachlorplatinsäure, Natriumhexachloropalladat, Natriumhexachloroplatinat, Natriumtetrachloropalladat, Natriumtetrachloroplatinat, Platintetraamintetrachloroplatinat, Palladium-tetraamintetrachloropalladat, ganz besonders bevorzugt Hexachlorplatinsäure, Hexachlorpalladiumsäure, Natriumtetrachloroplatinat, Natriumtetrachloropalladat, Palladiumdichlorid, Nickelchlorid. Die Metallsalze  
15 bzw. Metallkomplexe können sowohl einzeln als auch in beliebigen Mischung voneinander eingesetzt werden.  
20

Üblicherweise werden die Metallsalze bzw. Metallkomplexe in Mengen von ca. 0,01 g bis 5 g, bevorzugt 0,1 bis 1,0 g, bezogen auf 5 g Festkautschuk, eingesetzt.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die eingesetzten Metallsalze bzw. Metallkomplexe in Gegenwart des vorhandenen Polymer-Latex reduktiv in ein metallhaltiges Kolloid bei Temperaturen im Bereich von etwa 20 bis 100°C, bevorzugt 20 bis 70°C überführt.

Als Reduktionsmittel eignen sich beispielsweise Wasserstoff, komplexe Hydride, besonders Natriumhydrid, reduktiv wirkende anorganische Verbindungen, wie Hydrazin und Hydrazin-Hydrate, Hydroxylamine und deren Salze, besonders aber Hydrazin und seine Salze. Darüber  
30 hinaus können als Reduktionsmittel organische Verbindungen, wie Aldehyde und/oder Alkohole, bevorzugt Acetaldehyd, Formaldehyd, Ethylalkohol und/oder Methylalkohol eingesetzt werden. Zu nennen sind aber auch Alkaliformiate. Darüber hinaus können feinverteilte, unedle Metalle, wie

Zinkpulver, die Reduktion der edleren Metalle zu stabilen Kolloiden in Gegenwart von kolloidstabilisierenden Substanzen bewirken. Auch die kolloidstabilisierenden Substanzen, beispielsweise Polyvinylpyrrolidin oder Poly(N-Vinylpyrrolidoncomethacrylsäure-2-dimethylaminoethylester), gelten selbst als Reduktionsmittel.

- 5 Besonders bevorzugt sind als Reduktionsmittel zu nennen: Wasserstoff, komplexe Hydride, wie  $\text{NaBH}_4$ , Hydroxylammoniumhydrochlorid, Hydrazin und Hydrazinhydrat, Formaldehyd und Acetaldehyd, Ameisensäure sowie Natriumformiat, Zinkpulver, insbesondere Wasserstoff, Natriumborhydrid und Hydrazinhydrat. Die Reduktionsmittel können auch in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

- 10 Es ist auch möglich, die Zugabe des Reduktionsmittels in Gegenwart einer bereits vorhandenen Wasserstoffsatmosphäre zu bewerkstelligen.

- Nachdem ein entsprechendes Gemisch aus Polymerlatex und metallhaltigem Kolloid hergestellt worden ist, erfolgt die Hydrierung des ungesättigten Polymeren. Die Hydrierung wird dabei bei Wasserstoffdrucken im Bereich von etwa 0,1 bis 100 bar, bevorzugt 1 bis 50 bar, ganz besonders  
15 bevorzugt bei 1 bis 15 bar durchgeführt. Die Hydriertemperaturen liegen üblicherweise im Bereich von etwa 25 bis 100°C, vorzugsweise 25 bis 70°C.

- Nach erfolgter Hydrierung wird das Metall aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Dies geschieht durch Abkühlen des Reaktionsgemisches auf etwa 20 bis 30°C durch Zugabe eines Komplexbildners unter oxidativen Bedingungen und anschließender Koagulation des Latex. Dabei verbleibt das  
20 Metall als Metallsalz im Serum.

- Als Komplexbildner kommen insbesondere solche Substanzen in Frage, die die Oxidation des niedervalenten Metalls besonders effektiv durch starke Komplexbildung mit dem entstehenden Metallion unterstützen. Besonders wirksam sind die Oxidation unterstützenden wasserlöslichen Komplexbildner, wie mehrwertige Hydroxycarbonsäuren, Phosphorsäuren oder Amine oder  
25 Gemische der genannten Komplexbildner. Die Komplexbildner werden dabei üblicherweise in Mengen von etwa 0,01 g bis 5 g, bevorzugt 0,1 bis 1,0 g, bezogen auf 5 g Festkautschuk eingesetzt.

- Bevorzugt werden als Komplexbildner eingesetzt: EDTA-Alkalisalze, Milchsäure, Zuckersäuren, wie z.B. Glucuronsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Ascorbinsäure, Phosphorsäure, oder komplexierende Anionen, wie  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ , einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander.  
30

Als Oxidationsmittel eignen sich bevorzugt gasförmige Oxidationsmittel, insbesondere (Luft)sauerstoff. Selbstverständlich können auch andere Oxidationsmittel eingesetzt werden, wenn diese

den vorhandenen Polymerlatex nicht verändern bzw. beschädigen. Beispielsweise kann auch verdünnte Salpetersäure als Oxidationsmittel eingesetzt werden.

Neben einer chemischen Abtrennung sind auch physikalische Methoden zur Abtrennung des Metalls aus dem Polymerlatex denkbar. Zu erwähnen sind dabei elektrochemische Verfahren, die  
5 Verwendung von Zentrifugen, um das spezifisch schwere Metallkolloid vom Polymerlatex abzutrennen. Besonders geeignet sind alle Verfahren, die das metallhaltige Kolloid in die wässrige Phase überführen können, z.B. durch wasserlösliche Komplexbildner oder durch selektive Adsorbentien, wie sulfonierte Triphenylphosphane, Kronenethern und/oder Ionenaustauscherharzen.

Nach der Entfernung des Metalls aus dem hydrierten Polymerlatex, wird der Latex des hydrierten  
10 Produktes in üblicher Weise isoliert, wie z.B. durch Koagulation mittels Ethanolzugabe, Zugabe von Magnesiumsalzen oder durch Abkühlung.

Selbstverständlich ist es auch möglich, den Latex in bekannter Art und Weise zu fällen und das gefällte Polymere aus der wässrigen Phase durch beispielsweise Filtration abzutrennen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden hydrierte oder teilhydrierte Polymere erhalten,  
15 wobei etwa 1 bis 99 %, bevorzugt 10 bis 60 %, der ursprünglich vorhandenen Doppelbindungen hydriert werden. Der Hydriergrad liegt also bei ca. 1 bis 99 % der Theorie, bevorzugt bei 10 bis 60 %.

## Beispiele

### Beispiel 1.1: Herstellung eines Nickelkolloids in Gegenwart von NBR-Latex (pH5)

NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,126 g, 0,53 mmol) wurde mit dem Alkylsulfonat Mersolat® 30 (0,36 g) in 10 ml sauerstofffreies und mit Argon beladenes Wasser (10 ml) gelöst. Dann wurde Poly(N-Vinylpyrrolidoncomethacrylsäure2-dimethylaminoethylester) als Lösung zugegeben (0,5 g; 19 Gew.-% in Wasser). Diese Mischung wurde tropfenweise unter Rühren mit dem Latex (20 ml, 19.27 Gew.-% Perbunan® NT 3445 VP, AN-Gehalt 24 Gew.%, pH 5 (HCl), ca. 5 Gew.-% Mersolat, bezogen auf Festkautschuk vermischt. Anschließend wurde die NaBH<sub>4</sub>-Lösung (0,12 g in 5 ml Wasser) tropfenweise zugegeben. Bei der Reaktion bildete sich sofort elementares Nickel und eine starke Aufschäumung war zu beobachten. (Diese kann durch vorherige Zugabe von Siliconöl (2 Tropfen) zum Latex vermindert werden.) Nach ca. 1 h war die gesamte Menge an NaBH<sub>4</sub> zugegeben und es wurde ein grauschwarz gefärbter Latex erhalten, der sofort zur Hydrierung verwendet wurde.

### Beispiel 1.2 (Vergleich): Herstellung eines Nickelkolloids in Gegenwart von NBR-Latex (pH 14)

NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,126 g, 0,53 mmol) wurde mit dem Alkylsulfonat Mersolat® 30 (0,36 g) in 10 ml sauerstofffreies und mit Argon beladenes Wasser (10 ml) gelöst. Dann wurde Poly(N-Vinylpyrrolidoncomethacrylsäure2-dimethylaminoethylester) als Lösung zugegeben (0,5 g; 19 Gew.-% in Wasser). Diese Mischung wurde tropfenweise unter Rühren zu einer Mischung einer NaBH<sub>4</sub>-Lösung (0,12 g in 5 ml Wasser) mit dem Latex (20 ml, 19.27 Gew.-% Perbunan® NT 3445 VP, AN-Gehalt 24 Gew.%, pH 12, ca. 1 Gew % Mersolat, bezogen auf Festkautschuk) zugegeben. Bei der Reaktion bildete sich sofort elementares Nickel und eine starke Aufschäumung war zu beobachten. (Diese kann durch vorherige Zugabe von Siliconöl (2 Tropfen) zum Latex vermindert werden.) Nach ca. 1 h war die gesamte Menge an NiCl<sub>2</sub> zugegeben und es wurde ein grauschwarz gefärbter Latex erhalten, der sofort zur Hydrierung verwendet wurde.

### Beispiel 2: Durchführung der Hydrierung

Hierzu kam ein beheizbarer 0,3 Liter Reaktor H 5347 aus Hastelloy C4, zugelassen auf 50 bar (Betriebsdruck max. 300 bar bei 300°C), mit einem magnetgekoppelten Blattrührer zum Einsatz.

Der saubere Reaktor wurde im Vakuum 3h bei 100°C getrocknet und abkühlt, mit 20 bar Stickstoff auf Dichtigkeit geprüft und erneut evakuiert.



Die vorbereitete Latexlösung (40 ml) wurde in den Reaktor gesaugt und dann unter Rühren auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

Bei Erreichen der gewünschten Temperatur wurde der Reaktor mit 10 bar Wasserstoff beaufschlagt, welcher kontinuierlich nachdosiert wurde. Es wurde 3 h bei 70°C gerührt (150 UpM),  
5 abgekühlt und mit 5 bar Stickstoff auf einen Gesamtdruck von 15 bar verdünnt. Anschließend wurde innerhalb von 0.5 h in ein Stickstoffstrom von 12 m<sup>2</sup>/h entspannt. Nun wurde mit 3 bar Stickstoff beaufschlagt und entspannt. Dieser Vorgang wurde 2 mal wiederholt und der Latex dann entnommen.

10 **Beispiel 3.1: Entfernung des Nickelkolloids aus saurem Polymerlatex und Aufarbeitung des Polymers**

Die Oxidation des elementaren Nickels im NBR-Latex gelangt durch Zugabe von Zitronensäure in Gegenwart von Luftsauerstoff. Der Latex wurde innerhalb von 0.5 h bei einer Zitronensäurekonzentration von 0.5 g/ml mit Luftsauerstoff versetzt, wobei ein weißer Latex erhalten wurde. Bei Verwendung einer geringeren Zitronensäurekonzentration (0.02g/ml) dauert es bis zur vollständigen Entfärbung ca. 6 h. Durch Zugabe (Ethanol/Latex = 2:1) von Ethanol mit Alterungsschutzmittel (0.1g BKF<sup>®</sup> in 100 ml Ethanol) wurde der weiße Latex zur Koagulation gebracht. Anschließend wurde der Kautschuk abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet und charakterisiert.

20 **Beispiel 3.2: Entfernung des Nickelkolloids aus basischen Polymerlatex und Aufarbeitung des Polymers**

Die Oxidation des elementaren Nickels im NBR-Latex gelangt durch Zugabe von KCN in Gegenwart von Luftsauerstoff. Der Latex wurde innerhalb von 0.5 h bei einer KCN-Konzentration von 0.1 g/ml mit Luftsauerstoff versetzt, wobei ein weißer Latex erhalten wurde. Bei Verwendung einer geringeren KCN-konzentration (0.02 g/ml) dauert es bis zur vollständigen Entfärbung ca. 6 h.  
25 Durch Zugabe (Ethanol/Latex = 2:1) von Ethanol mit Alterungsschutzmittel (0.1g BKF<sup>®</sup> in 100 ml Ethanol) wurde der weiße Latex zur Koagulation gebracht. Anschließend wurde der Kautschuk abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet und charakterisiert.

**Tabelle: Hydrierung von NBR-Latex mit metallhaltigen Kolloiden.<sup>a</sup>**

Nr.	Polymer	[M]:(mM)	T <sub>p</sub> (°C)	Hydriergrad (mol%)	Löslicher Anteil (Gew.%)	[η]/(ml/g)	M <sub>w</sub> / 10 <sup>5</sup>
*	Perbunan® NT 3445 VP	-	-	-	99,3	146,8	1,288
1	Perbunan® NT 3445 VP	[Ni]: 17,7 Beispiel 1.1	65	12	99,2	180,6	2,111
2	Perbunan® NT 3445 VP	[Ni]: 35,3 Beispiel 1.1	65	13	57,2	121,5	n.a.
3**	Perbunan® NT 3445 VP	[Ni]: 17,7 Beispiel 1.2	65	0	37,3	82,8	n.a.
4**	Blindversuch	-	65	0	99,5	153,0	

- a) Bedingungen: 40 ml, 19,27 Gew.-% Perbunan® NT 3445 VP; AN-Gehalt 24 Gew.-%, pH 5 (HCl) bzw. pH 14, ca. 5 Gew.-% Mersolat bezogen auf Festkautschuk; 20 ml Wasser; Hydrierdauer: 3 h; H<sub>2</sub>: 10 bar; löslicher Anteil und [η] in THF; Hydriergrad aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> (400 MHz) bestimmt. \* Ausgangsprodukt; \*\* Vergleich.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Hydrierung von Doppelbindungen-enthaltenden, ungesättigten Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst in Gegenwart eines in Latex-Form vorliegenden ungesättigten Polymeren ein metallhaltiges Kolloid unter reduzierenden Bedingungen herstellt, anschließend das erhaltene kolloidhaltige Latex-Gemisch hydriert, danach das metallhaltige Kolloid vom Latex abtrennt und den erhaltenen Latex des Polymeren isoliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Doppelbindungen-enthaltende, ungesättigte Polymere solche einsetzt, die aufgebaut sind aus konjugierten Dienen oder aus 1 bis 5 Gew.-% an konjugierten Dienen und 95 bis 99 Gew.-% an ungesättigten, Vinylgruppen-enthaltenden Monomeren.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des zu hydrierenden Polymer-Latex 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die wässrige Emulsion, beträgt.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert bei der Herstellung des metallhaltigen Kolloids im Bereich 3 bis 6 liegt.
5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Herstellung des metallhaltigen Kolloids Metallsalze oder Metallkomplexe einsetzt, die auf Metalle der Gruppe VIIB des Periodensystems der Elemente (Mendelejew) beruhen sowie auf Ruthenium oder Rhodium.
6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydrierung des kolloidhaltigen Latexgemisches bei Temperaturen im Bereich von 0,1 bis 100 bar und bei Temperaturen im Bereich von 25 bis 100°C durchführt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/000075

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/04 C08C19/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, IBM-TDB, INSPEC, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	EP 1 454 924 A (ZEON CORPORATION) 8 September 2004 (2004-09-08) claims 1,2,4,5,8,9,12; examples 15-24; table 4 Vergleichsbeispiele 9-10 page 3, line 44 - page 4, line 24 page 4, line 55 - page 5, line 6 page 5, lines 19-46 page 5, line 56 page 6, line 58 - page 7, line 26 page 8, lines 9-48 page 10, lines 21-44	1-6
X	& WO 03/029307 A (ZEON CORPORATION; TAKAHASHI, KAZUHIRO; KAWANAKA, TAKAFUMI) 10 April 2003 (2003-04-10)  ----- -/--	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2005

Date of mailing of the international search report

19/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hollender, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/000075

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 01, 28 February 1995 (1995-02-28) -&amp; JP 06 287219 A (NIPPON ZEON CO LTD), 11 October 1994 (1994-10-11) abstract</p>	1-6
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 069 (C-158), 23 March 1983 (1983-03-23) &amp; JP 58 005304 A (ASAHI KASEI KOGYO KK), 12 January 1983 (1983-01-12) abstract</p>	1-6
A	<p>MAYER ANDREA B R ET AL: "Platinum nanocatalysts immobilized on latex supports" J POLYM SCI PART B; JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B: POLYMER PHYSICS JUN 1997 JOHN WILEY &amp; SONS INC, NEW YORK, NY, USA, vol. 35, no. 8, June 1997 (1997-06), pages 1207-1216, XP002327349 the whole document</p>	1-6
A	<p>NAKAO, YUKIMICHI ET AL: "Colloidal nickel boride catalyst for hydrogenation of olefins" JOURNAL OF CATALYSIS , 68(2), 406-10 CODEN: JCTLA5; ISSN: 0021-9517, 1981, XP009047382 the whole document</p>	1,5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2005/000075

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1454924	A	08-09-2004	JP	2003096131 A	03-04-2003
			JP	2003277431 A	02-10-2003
			EP	1454924 A1	08-09-2004
			US	2004242800 A1	02-12-2004
			WO	03029307 A1	10-04-2003
WO 03029307	A	10-04-2003	JP	2003096131 A	03-04-2003
			JP	2003277431 A	02-10-2003
			EP	1454924 A1	08-09-2004
			WO	03029307 A1	10-04-2003
			US	2004242800 A1	02-12-2004
JP 06287219	A	11-10-1994	JP	3479995 B2	15-12-2003
JP 58005304	A	12-01-1983	JP	1011044 B	23-02-1989
			JP	1531827 C	24-11-1989

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/000075

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F8/04 C08C19/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F C08C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, IBM-TDB, INSPEC, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	EP 1 454 924 A (ZEON CORPORATION) 8. September 2004 (2004-09-08) Ansprüche 1,2,4,5,8,9,12; Beispiele 15-24; Tabelle 4 Vergleichsbeispiele 9-10 Seite 3, Zeile 44 - Seite 4, Zeile 24 Seite 4, Zeile 55 - Seite 5, Zeile 6 Seite 5, Zeilen 19-46 Seite 5, Zeile 56 Seite 6, Zeile 58 - Seite 7, Zeile 26 Seite 8, Zeilen 9-48 Seite 10, Zeilen 21-44	1-6
X	& WO 03/029307 A (ZEON CORPORATION; TAKAHASHI, KAZUHIRO; KAWANAKA, TAKAFUMI) 10. April 2003 (2003-04-10)  ----- -/--	1-6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

6. Mai 2005

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

19/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hollender, C

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/000075

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1995, Nr. 01, 28. Februar 1995 (1995-02-28) -& JP 06 287219 A (NIPPON ZEON CO LTD), 11. Oktober 1994 (1994-10-11) Zusammenfassung	1-6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 007, Nr. 069 (C-158), 23. März 1983 (1983-03-23) & JP 58 005304 A (ASAHI KASEI KOGYO KK), 12. Januar 1983 (1983-01-12) Zusammenfassung	1-6
A	MAYER ANDREA B R ET AL: "Platinum nanocatalysts immobilized on latex supports" J POLYM SCI PART B; JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, PART B: POLYMER PHYSICS JUN 1997 JOHN WILEY & SONS INC, NEW YORK, NY, USA, Bd. 35, Nr. 8, Juni 1997 (1997-06), Seiten 1207-1216, XP002327349 das ganze Dokument	1-6
A	NAKAO, YUKIMICHI ET AL: "Colloidal nickel boride catalyst for hydrogenation of olefins" JOURNAL OF CATALYSIS , 68(2), 406-10 CODEN: JCTLA5; ISSN: 0021-9517, 1981, XP009047382 das ganze Dokument	1,5



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP2005/000075

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1454924	A	08-09-2004	JP	2003096131 A	03-04-2003
			JP	2003277431 A	02-10-2003
			EP	1454924 A1	08-09-2004
			US	2004242800 A1	02-12-2004
			WO	03029307 A1	10-04-2003
WO 03029307	A	10-04-2003	JP	2003096131 A	03-04-2003
			JP	2003277431 A	02-10-2003
			EP	1454924 A1	08-09-2004
			WO	03029307 A1	10-04-2003
			US	2004242800 A1	02-12-2004
JP 06287219	A	11-10-1994	JP	3479995 B2	15-12-2003
JP 58005304	A	12-01-1983	JP	1011044 B	23-02-1989
			JP	1531827 C	24-11-1989